

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公告
 ⑫ 特許公報 (B2) 昭61-7165

⑪ Int. Cl. ⁴ A 61 K 7/00 7/11 // C 07 C 69/34	識別記号	府内整理番号 7306-4C 7417-4C 6556-4H	⑫⑬公告 昭和61年(1986)3月4日 発明の数 1 (全6頁)
---	------	---	--------------------------------------

⑭発明の名称 化粧料

⑮特 願 昭53-161418	⑯公 開 昭55-85510
⑯出 願 昭53(1978)12月25日	⑰昭55(1980)6月27日

⑭発明者 小林 進	横浜市緑区東本郷町848番地
⑭発明者 富田 健一	東京都北区岩淵15番9号
⑭発明者 桂 博二	横浜市港北区富士塚1丁目13番19号
⑭発明者 松田 伯	横浜市戸塚区元大橋2丁目27番7号
⑭発明者 包勇二	町田市南大谷1387番6号
⑭出願人 株式会社資生堂	東京都中央区銀座7丁目5番5号
⑭代理人 弁理士 田所 昭男	
⑭審査官 田中 倫子	

⑮参考文献 特開 昭51-79731 (JP, A)	特開 昭54-35220 (JP, A)
特開 昭52-66637 (JP, A)	特公 昭51-27447 (JP, B2)

1

2

⑭特許請求の範囲

1 (1) ジペンタエリトリット a モルを、
 (2) 炭素数2~22の直鎖脂肪酸 b モル及び
 (3) 炭素数10~20の直鎖二塩基酸 c モル
 でエステル化して得られる生成物で、二塩基酸の
 酸基を含まない生成物を配合することを特徴とする化粧料 (但し、 $b+2c \leq 6a$)。

発明の詳細な説明

本発明はジペンタエリトリットエステルを配合してなる化粧料に関するものであり、色、においおよび安定性に優れ、品質の一定した化粧料の提供を目的とする。

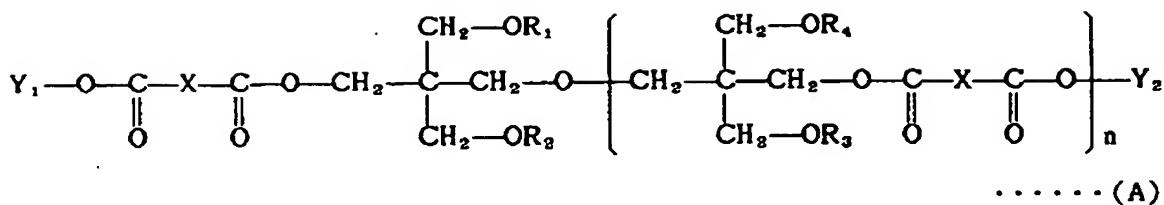
化粧品に使用されているワックスとしては固形パラフィン、セレシン、ミクロクリスタリンロウなどの炭化水素、ミツロウ、カルナウバロウ、鯨ロウ、ラノリンなどの天然エステル、硬化ヒマシ油などの水添動植物油脂、セタノールなどの高級アルコールに大別できる。これらの中で炭化水素系のワックスは比較的色、においも良く品質も一定している。しかし溶解性にかたよりがあり普遍

的ワックスとは言い難い。

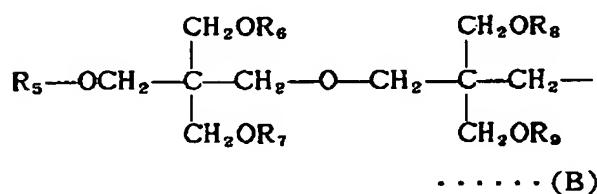
化粧品の製造に不可決な溶解性のある比較的極性を有するワックスはほとんどが天然ワックスであり、(1)色、においが悪い。(2)極性に偏りがある為処方に応じた極性のワックスを選択できない。(3)熱安定性が悪い。(4)産地、季節等による品質のばらつきが大きい。(5)結晶性を有する。等の欠点を持つている。

本発明者等はこのような状況をふまえて鋭意研究を重ねた結果、ジペンタエリトリットエステルを使用することによって上記の問題点が解決されることを見いだし本発明を完成した。

すなわち、本発明は、(1)ジペンタエリエット a モルを、(2)炭素数2~22の直鎖脂肪酸 b モル及び(3)炭素数10~20の直鎖二塩基酸 c モルでエステル化してえられる生成物で、二塩基酸の酸基を含まない生成物を配合することを特徴とする化粧料 (但し、 $b+2c \leq 6a$ である。) であり、就中、一般式(A)



(式中、Xは炭素数10~20の直鎖二塩基酸(3)に由来するアルキレン基、Y₁Y₂は式(B)で示される基である。



$R_1 \sim R_6$ は H または炭素数 2 ~ 22 の直鎖脂肪酸に由来するアシル基、n は 0 以上の整数。) で示されるジペンタエリスリットエステルを配合することを特徴とする化粧料である。

前記の化合物を化粧料に配合すれば、クリームおよび乳液の場合は結晶析出のない安定性の良い製品が、棒状化粧料の場合は光沢の優れた製品が、ボマードの場合は透明性の良い製品が得られる。通常、エステル系ワックスの多価アルコール母核として使用されるものとして、グリセリン、グリセリン縮合物、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリコール縮合物、トリメチロールプロパン、トリメチロールプロパン縮合物、ベンタエリツトリット、ベンタエリツトリット縮合物、ソルビタン、ソルビット、糖類等があげられるが、特にジベンタエリトリットには次のような利点がある。

(1) 水酸基がすべて一级水酸基であるので、エステル化反応が進行し易く、副反応も起こり難い。

(2) ベンタエリトリットおよびその縮合物の中では最も融点が低いので、ベンタエリトリット単量体や3量体以上のものを使用する場合よりも低温でエステル化できる。

(3) 水酸基の数が多い（6個）ので、何個の水酸基をエステル化するかによって極性の変化をもたらすことができ、処方に応じて最適な化合物が合成できる。

本発明に使用する化合物の合成に使用できる脂

肪酸は酢酸からベヘン酸まで、すなわち炭素数2から22までの直鎖脂肪酸であるが、それらの無水物および酸ハライド等の酸誘導体も勿論使用できる。¹⁰ 直鎖二塩基酸および直鎖二塩基酸無水物としてはセバシン酸からエイコ酸二酸まで、すなわち炭素数10から20までの直鎖二塩基酸およびそれらの無水物が使用できる。

本発明において、二塩基酸を使用することには
15 以下の如き利点である。

(1) 生成物1分子中の水酸基の数は二塩基酸を用いない場合に比べて更に多くなるので、極性の変化の余地を一段と大きくでき、処方の広がりも大きくなる。

20 (2) 使用する他のオイルやワックスの極性に合わせて、最適の極性の化合物が合成できる。

(3) 非晶性が更に増大する。

本発明に使用するジベンタエリトリットエステルは直鎖脂肪酸、直鎖二塩基酸およびジベンタエリトリットを公知の方法でエステル化して得られる。エステル化には、例えば酸ハライドを利用する方法、エステル基交換法、無触媒および触媒存在下、常圧または減圧下でジベンタエリトリットの直鎖脂肪酸部分エステルを合成した後、更に二塩基酸でエステル化する方法、その逆の方法、および、ジベンタエリトリット、直鎖脂肪酸、二塩基酸を同時に反応させてエステル化する方法等が採用できる。

最後の方法で合成される生成物は一般式(I)で表
35 わされる線状の連鎖構造を持つものを含有する
が、この他に三次元の網状構造をもつものも含有
する。当然のことながら、これらのジベンタエリ
トリットエステルを合成するに際して、2種以上
の直鎖脂肪酸や2種以上の二塩基酸を併用するこ
40 とが可能である

次に本発明に係るジベンタエリトリットエステルの合成例を示す。

合成例 1

搅拌機、温度計、窒素ガス吹込管および水分離

器を備えた4つ口フラスコにジベンタエリトリット0.06モル、ジベンタエリトリットヘキサーセタート0.12モルおよび酢酸ナトリウム0.008モルを加え、160~220°Cで2時間攪拌した後、セバシン酸0.15モルを加え150~250°Cにて計算量の水が水分離器にたまるまで反応を行い、常法にて脱臭・脱色した。

合成例 2

* 攪拌機、温度計、窒素ガス吹込管および水分離器を備えた4つ口フラスコにジベンタエリトリット、脂肪酸、二塩基酸および全仕込量に対して、0.3%のバラトルエンスルホン酸を加え130~250°Cにて計算量の水が水分離器にたまるまで反応を行い、常法にて脱臭・脱色した。

以上の方で合成した化合物を表1に示す。

*

表1 合成例に従つて合成した化合物

No	合 成 法	合 成 に 使用 し た 原 料 (モル)	
		ジベンタエリトリット	そ の 他
1	合成例 1	0.06	ジベンタエリトリットヘキサーセタート (0.12) セバシン酸 (0.15)
2	' 2	0.06	ラウリン酸 (0.12) エイコサンニ酸 (0.03)
3	' 2	0.09	ステアリン酸 (0.09) セバシン酸 (0.06)
4	' 2	0.06	ステアリン酸 (0.12) セバシン酸 (0.04)
5	' 2	0.08	ステアリン酸 (0.16) セバシン酸 (0.04)
6	' 2	0.06	ステアリン酸 (0.12) タブシン酸 (0.04)
7	' 2	0.06	ステアリン酸 (0.12) タブシン酸 (0.03)
8	' 2	0.06	ベヘン酸 (0.12) セバシン酸 (0.04)
9	' 2	0.06	ベヘン酸 (0.12) セバシン酸 (0.03)
10	' 2	0.06	ベヘン酸 (0.12) タブシン酸 (0.03)

主たる成分の構造 (一般式 A)				融 点 (℃)
R ₁ ~R ₄	R ₅ ~R ₉	×	n	
全てCH ₃ CO	4個がCH ₃ CO他はH	C ₈ H ₁₆	4	(粘稠性の液体)
2個がC ₁₁ H ₂₃ CO他はH	同 左	C ₁₈ H ₃₆	0	39~46
1個がC ₁₇ H ₃₅ CO他はH	同 左	C ₈ H ₁₆	1	58~70
2個がC ₁₇ H ₃₅ CO他はH	同 左	C ₈ H ₁₆	1	46~47
	2個がC ₁₇ H ₃₅ CO他はH	C ₈ H ₁₆	0	47~49
2個がC ₁₇ H ₃₅ CO他はH	同 左	C ₁₄ H ₂₈	1	49~50
	2個がC ₁₇ H ₃₅ CO他はH	C ₁₄ H ₂₈	0	49~50
2個がC ₂₁ H ₄₃ CO他はH	同 左	C ₈ H ₁₆	1	60~61
	2個がC ₂₁ H ₄₃ CO他はH	C ₈ H ₁₆	0	61~63
	2個がC ₂₁ H ₄₃ CO他はH	C ₁₄ H ₂₈	0	60~61

* Yは全て B)で示される基である。

なお、表1に示したジベンタエリトリットエステルの溶解性及びにおい評価についての試験結果 40
は表2の通りである。

表 2

表 1 の 化 合 物 名	ヒ マ シ 油 に 対する溶解性	におい評価
1	○	2.4
2	○	2.5
3	○	2.7
4	○	2.7
5	○	2.7
6	○	2.7
7	○	2.7
8	○	2.9
9	○	2.9
10	○	3.0
ワセリン	×	2.1
固型バラフайн (融点 60°C)	×	2.6
キヤンデリラロウ	×	0.0
カルナウバロウ	×	0.1

a) ヒマシ油 8 g に、表 2 の化合物 2 g を加え、70°C で攪拌したときの状態を観察した。

○……………透明に溶解
×……………溶解せず

b) 表 2 の化合物 10% を 90°C で溶解し、リナロールの 5% W/V エタノール溶液 0.1 mL を加えて 1 分間攪拌する。室温になる迄放置後、10 名の専門パネルによって各化合物のにおいを 4 段階法で評価した。においの評価は下記の基準による（表に示した数値は 10 名の評価の平均値を示す。）

- 3 原料臭は感じられない
- 2 わずかに原料臭を感じる
- 1 原料臭を感じる
- 0 強い原料臭を感じる

上掲の試験結果から明らかな通り、本発明に用いられるジベンタエリトリットエステルは、溶解性に優れ且つ無臭であるので、化粧料原料として最適である。

次に本発明の化粧料について、実施例によつて具体的に説明する。

実施例 1

クリーム

下記の A 成分を混合し 70°C に保つ（水相）。B 成分を混合し、加熱、溶解して 70°C に保つ（油相）。

相）。水相に油相を加え予備乳化を行い、ホモミキサーで均一に乳化し、かきませながら冷却する。このクリームは経日での結晶析出がなかつた。

5 処 方

A プロピレングリコール	5.0%
精製水	30.0
B ジベンタエリトリットエステル (表 1 の No. 5)	5.0
10 ミツロウ	10.0
水添ラノリン	8.0
スクワラン	37.5
グリセリンモノステアレート	2.0
ポリオキシエチレン (20モル)	2.0
15 ソルビタンモノラウレート	
香 料	0.5
防腐剤	適量
酸化防止剤	適量

実施例 2

20 乳 液

下記の A 成分を混合し 70°C に保つ（水相）。B 成分を加熱、溶解して 70°C に保つ（油相）。水相に油相を加え予備乳化を行ない、ホモミキサーで均一に乳化し、乳化後かきませながら 30°C まで冷却する。この乳液は経日での結晶析出がなかつた。

処 方

A ポリエチレングリコール 1500	3.0%
トリエタノールアミン	1.0
30 精製水	74.5
B ジベンタエリトリットエステル (表 1 の No. 1)	1.5
セチルアルコール	1.5
ステアリン酸	2.5
ワセリン	5.0
流動バラフайн	8.5
ポリオキシエチレン (10モル) モノオレート	2.0
香 料	0.5
40 防腐剤	適量

実施例 3

口 紅

下記の成分を 75~85°C で加熱、溶解、攪拌後、型に流し込み冷却する。

この口紅は良い光沢を示した。
処 方

オリーブ油	4.0
2オクチルドデカノール	4.0
ヒマシ油	7.0 ⁵
ジペンタエリトリットエステル (表1のNo.2)	70.0
カルナウバワックス	10.0
色 材	5.0
香 料	適量 ¹⁰
酸化防止剤	適量

なお、表1のNo.2のジペンタエリトリットエステルの代りに、表1のNo.1のジペンタエリトリットエステルを用いて、上記の処方にて口紅を調製した。

得られた4種の口紅の光沢を、10名の専門パネルによつて5段階法で評価した結果、表3の通りであつた（表にした数値は10名の評価の平均値である。）。

表 3

化 合 物 %	光 沢
表 1 の 1	3.5
2	3.4
対 照 の 化 合 物 ^{a)}	2.9

光沢の評価は下記の基準による。

4 光沢が非常に良い

3 光沢が良い

2 光沢が普通

1 光沢が悪い

0 光沢が非常に悪い

c 合成例1において、ジペンタエリトリット0.06モルをペンタエリトリット0.09モルに、ジペンタエリトリットヘキサセタート0.12モルをペンタエリトリットテトラアセタート0.09モルにそれぞれ置換して反応させた生成物であり、粘稠性の液体であつた。

実施例 4

ファウンデイションスチック

下記処方により、次の様にしてファウンデイションスチックを調製した。

粉末部をよく混合し、流動バラフィンの一部とソルビタンセスキオレートを加えたホモミキサーで均一に分散し、他の成分を加熱、溶解してこれ

に加えよくかきませる。これを容器に流し込み冷却する。ここで得られたファウンデイションスチックは良い光沢を有していた。

処 方

二酸化チタン	20.0%
カオリン	10.0
雲母末	10.0
亜鉛華	4.5
酸化鉄（赤）	1.4
酸化鉄（黄）	4.0
酸化鉄（黒）	0.1
固体バラフィン	5.0
ジペンタエリトリットエステル (表1のNo.8)	5.0
流動バラフィン	32.0
イソプロピルミリストート	5.0
ソルビタンセスキオレート	3.0
香 料	適量

表1のNo.8のジペンタエリトリットエステルの代りに、表1のNo.3～No.10のジペンタエリトリットエステルを用いて、上記処方にてファウンデイションスチックを調製した。

得られた8種のファウンデイションスチックの光沢を、10名の専門パネルによつて5段階法で評価した。結果を表4に示す。

（表に示した、数値は10名の評価の平均値である。）

表 4

化 合 物 %	光 沢
表 1 の 3	3.7
4	3.7
5	3.7
6	4.0
7	4.0
8	3.8
9	3.8
10	4.0
対 照 の 化 合 物 ^{a)}	2.7

光沢の評価は下記の基準による。

4 光沢が非常に良い

3 光沢が良い

2 光沢が普通

1 光沢が悪い

0 光沢が非常に悪い

11

d 合成例2に従つて、ベンタエリトリット0.08モル、ステアリン酸0.16モルおよびセバシン酸0.04モルを反応させた生成物であり、融点42～47°Cであつた。

実施例 5

チック

下記のA成分を混合し加熱、溶解する。これにB成分を加え型に流し込み冷却する。このチックは良い光沢を有していた。

処 方

A ジベンタエリトリットエステル (表1のNo.10)	10.0%
ヒマシ油	86.0
酸化防止剤	適量
B.香 料	4.0
染 料	適量

実施例 6

ポマード

下記のA成分を混合し加熱、溶解する。これにB成分を加え冷却する。このポマードは良い透明性を示した。

処 方

A ジベンタエリトリットエステル (表1のNo.4)	20.0
ヒマシ油	78.0
酸化防止剤	25
B.香 料	適量
染 料	2.0

上記処方A中のジベンタエリトリットエステルに対して、次の方法で対照の化合物e及び化合物fを合成した。

対照の化合物 e

合成例2において、ジベンタエリトリット、脂肪酸、二塩基酸の代りに、グリセリン0.06モル、ステアリン酸0.06モル及びセバシン酸0.04モルを用いて反応させた。

反応生成物の融点は50～56°Cであつた。

12

対照の化合物 f

攪拌機、温度計、窒素ガス吹込管および水分離器を備えた4つ口フラスコにジベンタエリトリット0.06モル、ステアリン酸0.12モルおよび全仕込み料に対して、0.3%のパラトルエンスルホン酸を加え150～250°Cにて0.12モルの水が水分離器にたまるまで反応させた後、0.04モルのアジピン酸を加え120～250°Cにて0.08モルの水の水分離器にたまるまで反応を行い、常法にて脱臭・脱色した。

10 この化合物の融点は、49～54°Cであつた。

実施例6において、ジベンタエリトリットエステルの代りに対照の化合物e、対照の化合物fを用いてポマードを調製した。

これらの調製物の評価を、男性専門パネル20名15の実使用テストにより行つた。結果を表5に示す。

表 5

特 性 試 料	透 明 性	整 髪 力
実 施 例	3.8	3.7
対照の化合物eによるポマード	2.2	2.5
対照の化合物fによるポマード	2.8	3.1

透明性、整髪力の評価は、下記の基準による。

4 非常に良い

3 良い

2 普通

1 やや劣る

0 劣る

とした時の平均点である。

表4の結果から明らかな通り、本発明の化粧料は、従来の対照のものに比べて、非常に優れていた。